حذف آرسنیک از محلول لیچینگ باردار با استفاده از روش انعقاد الکتروشیمیایی*

مقاله پژوهشی

سید مرتضی موسوی راد [۱]		علی حسن‌زاده سبلوئی [۲]

چکیده

در مطالعه حاضر، فرآیند انعقاد الکتروشیمیایی (الکتروکواگولاسیون) در صنایع معدنی به منظور حذف یون آرسنیک از محلول لیچینگ باردار (PLS) کارخانه فرآوری مس، مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه ها حاصل از شبیه سازی فرآیند لیچینگ و با افزودن نمک آرسنیک سه ظرفیتی (NaAsO2) تهیه گردید. تأثیرات سه پارامتر مستقل مانند pH (X_1)، زمان الکترولیز (X_2)، چگالی جریان (X_3) با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) بمنظور بررسی حذف آرسنیک از محلول PLS، بررسی شد. این طرح شامل ۱۷ مجموعه آزمایش با استفاده از سیستم الکتروکواگولاسیون می باشد. در این تحقیق، طرح آزمایش باکس – بنکن در روش سطح پاسخ با سه عامل عددی در سه سطح برای بررسی اثر تعاملی متغیرهای فرآیند به منظور بررسی راندمان حذف آرسنیک از محلول لیچینگ با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون، مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای فرآیند الکتروکواگولاسیون در pH: ۶/۵، زمان الکترولیز: ۱۱۴ دقیقه و چگالی جریان الکتریکی ۶۵/۳ A/m^2، با راندمان حذف ۹۶/۸۸٪ حاصل شد. نتایج نشان داد که قابلیت فرآیند الکتروکواگولاسیون به عنوان یک روش قابل اعتماد و قابل اطمینان به منظور حذف یون های فلزی بخصوص یون آرسنیک از پساب های صنایع معدنی به ویژه در کارخانجات فرآوری مواد معدنی بسیار مطلوب می باشد.

واژه‌های کلیدی محلول لیچینگ باردار ، انعقاد الکتروشیمیایی، آرسنیک، روش سطح پاسخ.

Removal of Arsenic from Pregnant Leaching Solution Using Electrochemical Coagulation Method

S.M. Moosavirad		A. Hasanzadeh-Sablouei

Abstract *In the present study, the electrochemical coagulation process (electrocoagulation) in the mining industry to remove arsenic ions from the charged leaching solution of PLS (copper processing plant) has been investigated. Samples were obtained by simulating the leaching process by adding trivalent arsenic salt ($NaAsO_2$). The effects of three independent parameters such as pH (X_1), electrolysis time (X_2), current density (X_3) were investigated using the response surface methodology (RSM) to investigate the removal of arsenic from PLS solution. This design includes 17 sets of experiments using electrocoagulation system. In this study, the Box-Benken test design in the response surface method with three numerical factors at three levels was investigated to investigate the interactive effect of process variables to evaluate the efficiency of arsenic removal from leaching solution using electrocoagulation method. The optimal conditions for the electrocoagulation process were determined at pH 6.50, electrolysis time: 114 minutes and electric current density of 65.3 A/m^2, with a removal efficiency of 96.88%. The results showed that the ability of electrocoagulation process as a reliable method to remove metal ions, especially arsenic ions from the effluents of the mining industry, especially in mineral processing plants is very desirable.*

Keywords Pregnant Leaching Solution, Electrochemical Coagulation, Arsenic, Response Surface Methodology.

---

* تاریخ دریافت مقاله ۹۹/۷/۷ تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱۲/۲ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسؤل: استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران.

Email: s.m.moosavirad@kgut.ac.ir

(۲) کارشناس ارشد، معاونت امور معادن و صنایع معدنی، سازمان صنعت، معدن و تجارت استان کرمان، کرمان، ایران.

DOI: 10.22067/jmme.2021.58937.0

مقدمه

در سال های اخیر آگاهی عمومی در مورد اثرات طولانی مدت آب های حاوی یون های فلزات سنگین، افزایش یافته است. یون های آرسنیک از جمله این فلزات سنگین هست که در پساب های صنعتی وجود دارد و مشکلات زیست محیطی زیاد را در طبیعت بوجود می آورد.

آرسنیک یک عنصر متالوئید(شبه فلز)در گروه A از جدول تناوبی است و به عنوان موادنیمه هادی، آلیاژها، داروسازی، مواد نگهدارنده و غیره به طور گسترده مصرف می شود.به دلیل استخراج بیش از حد معادن و ذوب شدن ،تخلیه فاضلاب های صنعتی بدون تصفیه و استفاده گسترده از آرسنیک وترکیبات آن ،آلودگی آرسنیک در آب جدی تر می شود واین تهدید بزرگی برای زندگی بیش از ۱۴۰ میلیون نفر در سراسر جهان محسوب می شود[3-1] .

قرارگرفتن درمعرض آرسنیک میتواند بر روی پوست،کبد، مثانه، قلب و عروق، دستگاه گوارش، تنفسی و عصبی تاثیر منفی بگذارد[4] . گزارش شده است که در بنگلادش میلیون ها نفر از افراد از سرطان پوست و سرطان اندام های داخلی رنج می برند از این تعدادیک نفر در هر پنج نفر جان می دهد. ۱۹/۶میلیون نفر در چین نیز در معرض خطر مصرف آبهای زیر زمینی آلوده به آرسنیک هستند.درنتیجه حذف آرسنیک از آب موضوعی مهم در سراسر جهان است وارائه یک راه حل پایدار برای از بین بردن آرسنیک یک نیاز ضروری است. مصرف طولانی مدت آبهای زیرزمینی با غلظت بالای آرسنیک باعث ایجاد مشکلات جدی برای سلامتی از جمله ضایعات پوستی ،سرطان پوست،سرطان اندام های داخلی می شود. بنابراین سازمان بهداشت جهانی وسازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده حداکثر میزان آلودگی در آب آشامیدنی را از۵۰ به ۱۰ میکروگرم برلیتر کاهش داده اند[6-5]. بنابراین افزایش فناوری های ایجادشده و توسعه فناوری های جدید تصفیه برای از بین بردن آرسنیک از آبهای زیرزمینی به کمتر از ۱۰ میکروگرم برلیتر از اهمیت ویژه برخوردار می شوند. آرسنیک بطور عمده به عنوان آرسنات درمحیط اکسیدکننده وجود دارد و در هنگام کاهش شرایط آرسنیت گونه غالب است. با این حال هردو به عنوان(III) و به عنوان (V)به دلیل فرآیندهای اکسیداسیون آهسته ممکن است اتفاق بیفتد.

منابع معدنی و ذوب از نظر تاریخی دو صنعت پیشرو در فرآیند تولید فاضلاب حاوی فلزات و نمک های مختلف مانند آرسنیک در استان کرمان هستند.

توجه به این نکته ضروری است که بسته به فرآیند بکار رفته و شرایط محلی، هزینه کلی تصفیه آب آلوده به فلز متفاوت است. بطورکلی عوامل اصلی در انتخاب روش تصفیه مناسب پساب معدنی شامل کاربردفنی، سادگی و مقرون به صرفه بودن می باشد. در طول دهه های گذشته از تکنیک های بیشماری برای حذف فلزات سمی از پساب استفاده شده است این روش ها شامل انعقاد شیمیایی[7]، الکتروکواگولاسیون[8]، جذب[9]، تبادل یونی[11-10]. اسمزمعکوس[12] و فیلتراسیون غشایی[13] هستند. ثابت شده است که روش های فیزیکی مانند تبادل یونی، اسمزمعکوس و الکترودیالیز برای از بین بردن آرسنیک آب بسیار گران یا ناکارآمد هستند. درحال حاضر از روش های شیمیایی به دلیل مضراتی مانند هرینه های بالای نگهداری، مشکلات کار با لجن و دفع آن و خنثی کردن پساب استفاده نمی شود. از طرفی دیگر فناوری های مختلفی از جمله انعقاد شیمیایی، جذب، تصفیه غشاء، اسمز معکوس، اکسیداسیون و تبادل یونی برای حذف آرسنیک از فاضلاب ها پیشنهاد شده است. با این حال آنها دارای مشکلات زیادی از جمله زمان بر بودن، راندمان پایین حذف، مصرف اضافی مواد معرف شیمیایی، هزینه بالای کار و همچنین مقدار زیادی از آلاینده های ثانویه هستند[6-4] .

اخیرا فرایند الکتروکواگولاسیون می تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای از بین بردن آرسنیک از آب مورد استفاده قرار بگیرد[15-14]. الکتروکواگولاسیون به دلیل غلظت بالای الکترولیتها درفاضلاب به عنوان بخشی از الزامات ذوب شدن ،کارآمدترین واقتصادی ترین روش محسوب می شود. الکتروکواگولاسیون مزایای انعقاد شیمیایی کلاسیک را داراست و در بسیاری ازمشکلات اساسی

درکاربردهای عملی خود مانند تولید لجن بزرگ ،هزینه بالای کار وآلودگی ثانویه برتری دارد. از مزایای استفاده از الکتروکواگولاسیون میتوان به راندمان بالای حذف ذرات، مرکز تصفیه کوچک، هزینه نسبتاکم وامکان اتوماسیون کامل(خودکاری دستگاه) اشاره کرد.این روش باکاهش تولید لجن،حداقل نیاز مواد شیمیایی و سهولت کارایی توصیف می شود [16-18].

در حال حاضر با توجه به اثر بخشی درحذف سریع آرسنیک از پساب ها الکتروکواگولاسیون توجه بیشتری را به خود جلب کرده است زیرا نه تنها واکنش های الکترو شیمیایی رخ داده در آند و کاتد بلکه تولید داخلی لخته ها را نیز در بر می گیرد. تبادل یونی، جذب بر روی لخته های ایجادشده، اسمز معکوس، انعقاد، الکترودیالیز معکوس و هوادهی به عنوان بهترین فناوری های موجود توسط US_EPA درنظرگرفته می شود. این فناوری ها اغلب پرهزینه هستند و با مشکلات جایگزینی جاذب و دفع لجن غلیظ همراه هستند.

با توسعه سریع الکتروکواگولاسیون، مطالعات زیادی در مورد حذف آرسنیک از فاضلاب ها صورت گرفته است [19-22]. بیشتر مطالعات قبلی روی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند الکتروکواگولاسیون برای از بین بردن آرسنیک متمرکز شده است؛ از جمله غلظت اولیه، pH، زمان تصفیه، چگالی جریان و.... برخی مطالعات برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی، ارزیابی روند جذب و حذف این نوع از فلزات سنگین، با استفاده از دستگاه الکتروکواگولاسیون گزارش شده است. ارزیابی طراحی سیستم الکتروکواگولاسیون و ویژگیهای محصولات الکتروکواگولاسیون که نقش مهمی در حذف این یون های فلزی دارند، فقط در چند مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون هیچ یک از آنها به طور منظم مطالعاتی درباره حذف آرسنیک از پساب ها با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون را بیان نکرده اند.
الکتروکواگولاسیون فرایندی پیچیده است که در آن می توان از الکترودهایی مانند یون های آهن و آلومینیوم به عنوان منعقد کننده یا جاذب استفاده کرد. الکتروکواگولاسیون به دلیل مزایای بسیاری از جمله قابلیت تنظیم بافر pH ، سهولت کار، اتوماتیک بودن، مکانیسم ساده، تولید لجن کم و اندازه کوچک دستگاه یک روش امیدوار کننده است. گونه Fe^{2+} با انحلال آندی الکترود تشکیل میدهد و گونه های Fe^{3+} مانند گوتیت و لپیدوکروسیت اکسیده می شوند و کمپلکس هایی را در محلول تشکیل دهند[14,23].

از الکتروکواگولاسیون برای تصفیه انواع فاضلاب و پساب حاوی یون های مس استفاده شده است[24,25]. مکانیسم واکنش های شیمیایی که در فرایند الکتروکواگولاسیون رخ می دهد با واکنش های اصلی زیر در الکترودهای آلومینیوم نشان داده شده است[26]:

$$\textbf{Anode}: \mathbf{Al(s) \leftrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-} \quad (۱)$$

$$\textbf{Cathode}: \mathbf{3H_2O(aq) + 3e^- \leftrightarrow 3/2H_2(g) + 3OH^-(aq)} \quad (۲)$$

یون های هیدروکسیل تولیدشده درکاتد باعث افزایش pH در الکترولیت می شوند و در محلول آبی بین یون های Al^{3+} و OH^-واکنش رخ می دهد تا هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شود[27]. بطورکلی درفرآیندهای الکتروکواگولاسیون از متناوب (AC) استفاده می شود. در این حالت ممکن است به دلیل اکسیداسیون یک لایه اکسید غیرقابل نفوذ روی کاتد و همچنین خوردگی روی آند بوجود آید. این ها از جریان موثر بین آند وکاتد جلوگیری می کنند بنابراین کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون کاهش می یابد. هدف اصلی از این مطالعه بررسی تاثیر الکتروکواگولاسیون بر راندمان حذف آرسنیک با استفاده از آلیاژ آلومینیوم به عنوان آند و کاتد است. تاثیرpH، زمان و چگالی جریان مورد بررسی قرارگرفت.

سطح پاسخ از رویکردهای ریاضی وآماری برای ساختن مدل تجربی و ارزیابی تاثیر برخی از عوامل دسترسی به بهترین موقعیت ها تشکیل شده است. بوسیله طراحی دقیق آزمایشات هدف درنظر گرفتن بهینه سازی واکنش به عنوان

متغیر خروجی است که توسط چندین متغیر مستقل به عنوان متغیرهای ورودی انجام می شود. به هرحال روش های متداولی است که زمان و انرژی صرف می کنند بنابراین استفاده ازRSM برای بهینه سازی شرایط آزمایش با هدف کاهش هزینه های روش های تحلیل و روش های زمان بر انجام می شود[28] .

روش سطح پاسخ به عنوان ابزار مهمی در نرم افزار Design Expert طراحی شده است که بیشتر برای مدل سازی و بهینه سازی فرآیندهای متنوع کاربرد دارد. به تازگی، سطح پاسخ موفق به تصفیه آلوده ترین فاضلاب ها از قبیل خمیر و کاغذ، پالایشگاه نفت، کروم، نساجی، صنایع آبکاری الکتریکی شده است[29] .

سطح پاسخ به عنوان یک تکنیک آماری در زمینه طراحی آزمایش، ارزیابی تأثیرات انحصاری و متقابل متغیرهای مستقل و بهینه سازی شاخص های فرآیند به شرط تعداد محدود اجرای آزمایشی پذیرفته شده است[30]. استفاده از سطح پاسخ اثبات کرده است که می تواند برای بهینه سازی و پیش بینی فرآیندهای الکتروکوآگولاسیون به طور قابل توجهی مؤثر باشد[31] . در این مطالعه، از طرح سطح پاسخ باکس - بنکن (Box-Behnken (BBD بمنظور بهینه سازی و بررسی تأثیر متغیرهای فرایند کلیدی الکتروکواگولاسیون مانند pH، زمان الکترولیز و چگالی جریان در حذف آرسنیک استفاده شد.

فرآیند الکتروکواگولاسیون

هدف از عمل کواگولاسیون یا انعقاد ایجاد ذرات درشت‌تری در آب است زیرا ذرات ریز معلق در آب مانند کلوئیدها به علت باردار بودن سطح ذرات در آب معلق می‌مانند و باید روشی اتخاذ نمود که بار سطحی ذرات خنثی شود، ذرات می‌توانند به یکدیگر نزدیک شده و پس از برخورد به هم بچسبند و تحت نیروی جاذبه رسوب نمایند. فرایند کواگولاسیون دقیقا چنین کاری را انجام می‌دهند .البته همیشه عمل کواگولاسیون همراه با عمل فلوکولاسیون است، در واقع عمل فلوکولاسیون مکمل عمل کواگولاسیون است. در فلوکولاسیون ذرات ریز و معلق و بدون بار (که پس از عمل کواگولاسیون حاصل شده است) با کارایی بیشتری به یکدیگر چسبیده و ذرات بزرگ‌تری را بوجود می‌آورند، این ذرات پس از عمل فلوکولاسیون بلافاصله ته‌نشین می‌شوند.

فرآیند انعقاد و لخته سازی، نیروی میان ذرات غیر قابل ته‌نشینی را خنثی می‌کند و یا کاهش می‌دهد تا نیروی واندر والس ذرات را به طرف یکدیگر بکشد و تشکیل گروه های کو چک ذرات را بد هد. این گروه های کو چک ذرات به یکدیگر چسبیده و گروه های بزرگتر ذرات ژلاتینی شکل و ن سبتاً سنگین را ت شکیل می دهند که به آ سانی ته ن شین می‌شوند.

بطور کلی، انعقاد الکتریکی شامل لخته هایی می شود که از حل کردن الکتریکی یون های آلومینیوم یا آهن از الکترودهای آلومینیوم یا آهن، تولید می شوند[۳۲]. تولید یون های فلزات در آند انجام می شود و گاز هیدروژن از کاتد آزاد می شود. گاز هیدروژن می تواند به شناور شدن لخته ها بر روی سطح آب کمک می کند [۳۲]. بنابراین مکانیزم حذف آلاینده ها در انعقاد الکتریکی شامل سه مرحله می شود: ۱) ایجاد یون ها: $Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ اک سیدا سیون الکتریکی الکترود آند. ۲) بی ثبات سازی آلاینده ها و ذرات معلق و شکستن امولسیون ها و ۳) جمع آوری ذرات بی ثبات به شکل لخته[۳۳و۳٤]. واکنش ا صلی در آند(آلومینیوم) انحلال ا ست که منجر به ت شکیل لخته می شود. بصورت زیر[۳۵]:

$$Al(s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (۳)$$

علاوه بر این، الکترولیز آب در کاتد و آند بصورت زیر می باشد:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \quad \text{(واکنش کاتدی)} \quad (٤)$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \quad \text{(واکنش آندی)} \quad (۵)$$

یون های هیدروکسید تشکیل شده در کاتد pH فاضلاب را افزایش می د هد؛ ب نابراین با عث ر سوب یون های فلزی(Me^{n+}) به عنوان ه یدروک سـ ید های مت ناظر با

هیدروکسید آلومینیوم می شوند. بصورت:

$$Me^{n+} + nOH^- \rightarrow Me(OH)_{n(s)} \quad (٦)$$

علاوه بر این یون های فلزی آندیک و یون های هیدروکسید تولید شده توسط سطوح الکترود، برای تشکیل هیدروکسیدهای مختلف در فاضلاب واکنش داده و ساختار پلیمری بصورت زیر ایجاد می‌کنند:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(s)} \quad (٧)$$

$$nAl(OH)_{3(s)} \rightarrow Aln(OH)_{3n(s)} \quad (٨)$$

با این حال، بسته به pH متوسط محلول، گونه های دیگر یونی از قبیل کمپلکس های هیدروکسیدی $Al(OH)_2^+$، $Al_2(OH)_2^{4+}$ و $Al(OH)_4^-$، ممکن است در سیستم وجود داشته باشند. هیدروکسیدهای آلومینیوم معلق، پس از انعقاد می توانند آلاینده ها را از محلول بوسیله ی جذب، رسوب دادن و یا جذب الکترواستاتیک، حذف کنند[36-37]. در مقابل هنگامی که یک جریان مستقیم به الکترودها اعمال شود، آند توسط الکترولیز حل می شود و یون های فلزی تولید میکند که لخته های خوبی هستند[38]. در کاتد یون های OH^- در طول الکترولیز آب طول تولید می شوند و می توانند با یون های فلزی برای تهیه هیدروکسید فلزات، واکنش دهند[35]. معمولا در این گونه فرآیندها از آهن و آلومینیوم استفاده می‌شود[39]. هیدروکسیدهای تولید شده فلزی $Al(OH)_3$ و $Fe(OH)_3$ می توانند آلاینده های محلول و کلوئیدی را جذب کنند و آنها را در قالب لخته های تشکیل شده از فاضلاب جدا نمایند[40].

فرآیند حذف آرسنیک در سیستم الکتروکواگولاسیون

آرسنیک غیر آلی به صورت غالب در آبهای طبیعی وجود دارد. آرسنات As(V) و آرسنیت As(III) اشکال اولیه آرسنیک در خاک و محیط های آبی می باشند. آرسنیت قدرت حرکت بیشتری در آبهای زیرزمینی دارد و سمیت آن ۲۵ تا ٦٠ برابر سمیت آرسنات میباشد. غلظت گونه های آرسنیک وابستگی زیادی به پتانسیل اکسیداسیون-احیا و pH دارد به طوری که در شرایط اسیدی و احیاء آرسنیت به شکل اسید آرسنوس و بنیان های آن (H_3AsO_3، $H_2AsO_3^-$، $HAsO_3^{2-}$، AsO_3^{3-}) وجود دارد. در شرایط اکسید کننده گونه غالب آرسنات می باشد که به شکل اسید آرسنیک و بنیان های آن ($HASO_4^{2-}$، $H_2AsO_4^-$، $HAsO_4^{2-}$، AsO_4^{3-}) حضور دارد[41] .

در فرآیند الکتروکواگولاسیون یون های آلومینیوم و هیدروکسید توسط واکنش ۸ تولید می شوند و پس از واکنش با یکدیگر، گونه های مختلفی از آنها مونومرهایی مانند $Al(OH)_2^+$ ، $Al_2(OH)_2^{4+}$، $Al(OH)^{2+}$، $Al(OH)_4^-$ و پلیمرهایی مانند $Al_6(OH)_{15}^{3+}$، $Al_7(OH)_{17}^{4+}$، $Al_8(OH)_{20}^{4+}$، $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$، $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ را تشکیل می دهند[٤٢و٤٣]. گونه ها مذکور با توجه به سینتیک پیچیده ته نشینی، به آمورف تبدیل می شوند[44] که این کمپلکس آرسنیک موجود در محلول را جذب می کند[35,45].

$$\mathbf{Al(OH)_{3(S)} + HAsO_4^{2-} \rightarrow \left[Al(OH)_{3(S)} * HAsO_4^{2-}\right]_S} \quad (٩)$$

جانمایی سیستم الکتروکواگولاسیون در فرآیند آبگیری

در فرآیند فرآوری مواد معدنی خوراک ورودی به مرحله لیچینگ پس از فرآیند خردایش و آسیاکنی، وارد محفظه ذخیره سازی کانسار (ore storage bin) می شود. سپس کانه های حاصله به همراه آب و اسید برای انجام فرآیند انحلال وارد لیچینگ تانک یا تانک شستشو می شوند. پس از انجام فرآیند لیچینگ، محلول باردار لیچینگ (Pregnant Leach Solution) یا به اصطلاح محلول PLS ، توسط سیستم پایپینگ به سرند آبگیری منتقل می شود. سرند آبگیری ذرات جامد بزرگتر از ۲۵۰ میکرون را جداسازی نموده و این ذرات را به حوضچه ذخیره(reserve pond) انتقال می یابد و ذرات عبور کرده از سرند آبگیری به فیلتر پرس انتقال می یابد. یکی از خصوصیات بارز سرندهای آبگیری، بالا بردن ریکاوری فرآیند و کاهش قابل توجه اسیدیته باطله می باشد. سپس در فرآیند فیلتراسیون باطله موجود در محلول PLS که کوچکتر

از ۲۵۰ میکرون می باشد به صورت کیک باطله جداسازی می شود و محصول حاصله بصورت محلول سولفات مس جدا می شود و در محفظه ذخیره(storage pond) واحد PLS نگهداری می شود. سپس بمنظور حذف فلزات سنگین از جمله آرسنیک محلول حاصله وارد راکتور الکتروکواگولاسیون می شود (شکل ۱). سپس بعد از جداسازی فلز مس موجود در محلول PLS، بمنظور حذف آرسنیک، محلول حاصله وارد راکتور الکتروکواگولاسیون شده و پس از حذف این یون به سد باطله کارخانه انتقال می یابد. بنابراین ضروری است با راهکاری مناسب از ورود آرسنیک به طبیعت و منابع آب زیرزمینی تا حد زیادی جلوگیری کرد. در مطالعه حاضر تاثیر فرآیند الکتروکواگولاسیون بر حذف آرسنیک با استفاده از یک طرح آزمایش باکس – بنکن (طراحی آزمایش نسخه ۱۰) مدل سازی و بهینه سازی شد.

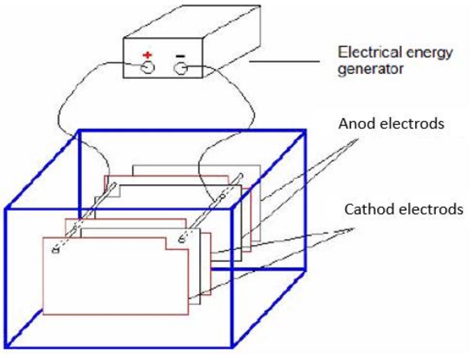
شرح آزمایش

نمونه هایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است، حاصل از شبیه سازی فرآیند لیچینگ و که با افزودن نمک آرسنیک سه ظرفیتی ($NaAsO_2$) تهیه گردید. نمونه ها در دمای ٤ درجه سانتیگراد نگهداری شد و بدون هیچ گونه رقیق کردنی، مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر برخی از پارامترهای کیفی محلول PLS در جدول(۱) آورده شده است.

جدول (۱) خصوصیات نمونه PLS تهیه شده از کارخانه فرآوری

Parameter	Value
As (g/l)	4
pH	4.5

نمونه های جمع آوری شده در راکتور الکتروکواگولاسیون تخلیه می شوند. فرآیند الکتروکواگولاسیون دو محصول را تولید می کند که شامل لجن تولید شده و آب تصفیه شده، می باشد. وضعیت قرار گیری و جزئیات سیستم الکتروکواگولاسیون در شکل(۱) نشان داده شده است.



شکل ۱ شمای فنی راکتور الکتروکواگولاسیون و منبع تغذیه

فرآیند الکتروکواگولاسیون اساسا شامل چهار مرحله می باشد[46]:

۱) واکنش الکترولیتی در سطوح الکترود؛ ۲) تشکیل لخته در فاز آبی؛ ۳) جذب فلزات و آلاینده های محلول بر روی لخته ها؛ و ٤) رسوب گذاری یا شناورسازی توده ها. در مطالعه حاضر، محلول PLS که به فرآیند الکتروکواگولاسیون انتقال می یابد به دو قسمت، لایه شناور و آب تصفیه شده، تقسیم می شود.

نمونه ها جمع آوری شده با روش های استاندارد مورد آزمایش قرار گرفتند. فرآیند الکتروکواگولاسیون در یک راکتور از جنس شیشه و با ظرفیت ٦ لیتر (ابعاد ۳۰ × ۲۰ × ۱۰ سانتیمتر) و حجم مؤثر ۵ لیتر انجام شد. تعداد ٦ الکترود از جنس آلومینیوم با ابعاد ۲۰ × ۲ سانتی متر به عنوان آند و کاتد، استفاده شد. سطح میدان الکترود مؤثر ۹۰ سانتی متر مربع و فاصله بین الکترود بین کاتد و آند ۲ سانتی متر در نظر گرفته شد. در طول انجام هریک ازآزمایش ها، الکترودها به خروجی مثبت یا منفی منبع تغذیه متصل شدند.

چگالی جریان با استفاده از منبع تغذیه جریان متناوب (AC) تامین شد. از جمله دلایل استفاده از جریان AC در پژوهش حاضر را می توان با توجه به نتایج مطالعات ذیل بیان نمود: کاماراج و همکاران (۲۰۱۲)[47] در مطالعه ای به بررسی تاثیر جریان متناوب (AC) و جریان مستقیم (DC) در فرآیند حذف مس بوسیله سیستم الکتروکواگولاسیون پرداختند که نتایج آنها نشان داد جریان AC با راندمان حذف

۹۷٫۸٪ و مصرف انرژی (۰٫٦۳٤ kWh/m^3) پایین تر نسبت به جریان DC از کارایی بالاتری برخوردار است. از سویی دیگر واسودون و همکاران (۲۰۱۱)[48] نیز در مطالعه ای به بررسی تأثیر جریان متناوب و مستقیم در فرآیند الکتروکولاسیون بروی حذف کادمیوم پرداختند. نتایج بدست آمده نشان داد که باتوجه به استفاده از الکترودهای آلومینیوم جریان AC با حذف ۹۷٫۵٪ کادمیوم و مصرف انرژی (۰٫٤٥٤ kWh/m^3) پایین تر نسبت به جریان DC، راندمان حذف بالاتری داشت.

در ادامه الکترودها با HCl ۱۵٪ و سپس آب مقطر قبل از هر آزمایش شسته شدند. راکتور الکتروکواگولاسیون با شستشوی دو بار با آب مقطر پاکسازی شد. در هر آزمایش، نمونه آب سرریز تیکنر بعد از آماده سازی منبع تغذیه و جایگذاری الکترودها، به راکتور الکتروکواگولاسیون اضافه شد. قبل از انجام هر آزمایش، pH اولیه نمونه ها توسط سولفوریک اسید و سود مایع (سدیم هیدروکسید) تنظیم گردید و بوسیله pHمتر(مدل اکستیک، شرکت اکستک، آمریکا)(ExStik, Extech, USA) اندازه گیری شد. در هر آزمایش یک نمونه تقریبا ۵۰۰ میلی لیتر فیلتر شد و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تمامی آزمایش ها در دمای اتاق ۲۵ (درجه سانتی گراد) انجام شد.

روش های تحلیلی

راندمان حذف آرسنیک با استفاده از معادله زیر محاسبه می شود:

$$\% \mathbf{Removal} = \frac{C_0 - C_i}{C_i} \times \mathbf{100} \qquad (۱۳)$$

که C_0 و C_i به ترتیب محتوای اولیه مواد و مقدار آرسنیک پس از فرآیند الکتروکواگولاسیون را نشان می دهند.

طراحی آزمایش

با توجه به تحقیقات علمی موجود، مشاهد می شود که مطالعات متعددی در مورد روند الکتروکواگولاسیون بر حذف آرسنیک با استفاده از روش سطح پاسخ انجام شده است. بنابراین هدف از این پژوهش، بررسی اثر پارامترهای فرآیند بر راندمان حذف آرسنیک به دست آمده با استفاده از سیستم الکتروکواگولاسیون و با الکترود های آلومینیوم، می باشد. پارامترهای عملیاتی و به طور مشخص pH اولیه، زمان الکترولیز و چگالی جریان می توانند بر عملکرد فرآیند الکتروکواگولاسیون ، تأثیر بسزایی داشته باشند. از این رو در این تحقیق، تأثیر این پارامترهای عملیاتی بر حذف آرسنیک، با استفاده از روش پاسخ سطح مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت.

پاسخ سطح یک ابزار آماری است که به طور کلی پیاده سازی شده است که تأثیرات عمده متغیرهایی که برخی از پاسخ ها را تحت تأثیر قرار می دهند، با توجه به وضعیت موجود فرآیند، بهینه سازی نماید. از طرفی، پاسخ سطح یک تحلیل رگرسیونی است که برای پیش بینی مقدار یک متغیر وابسته بر اساس مقادیر کنترل شده متغیرهای مستقل، استفاده می شود که این موضوع می تواند مجموعه ای از ترکیب پارامترهای تجربی را در مدت کوتاهی ارائه دهد تا آزمایش های مورد نظر کارآمدتر شوند. با استفاده از پارامتر تخمین زده شده، می توان متغیری را که بیشترین مقدار پیش بینی شده را نتیجه می دهد، تعیین کرد و به همین طریق محقق را قادر می سازد تا متغیرهایی که بیش ترین تأثیر را بر به دست آوردن جوابی مطلوب دارند، شناسایی کند[49]. مزیت اصلی پاسخ سطح این است که با بررسی یک فاکتور در یک زمان، سازگار نیست و آزمایش ها را با تعداد کمتر و نیز ایجاد تعامل در بین متغیرها، مورد بررسی قرار می دهد[50]. پاسخ سطح به منظور مدل سازی و بهینه سازی در جداسازی انواع آلاینده ها از فرآیندهای مختلف شیمیایی[51]، فیزیکی[52] و بیولوژیکی[53]، مورد استفاده قرار گرفته است.

طرح آزمایش باکس – بنکن در روش پاسخ سطح ابزاری مهم در طراحی مورد استفاده برای بهینه سازی فرآیندها است. باکس – بنکن نتایج جامع و اطلاعات دقیق را حتی برای تعداد کمی از آزمایشات و اثرات تعاملی پارامترهای عملیاتی در تمام پاسخ ها فراهم می کند.

هدف از این پژوهش، بررسی اثرات پارامترهای فرآیند

بر روی حذف آرسنیک از محلول لیچینگ با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون می باشد. پارامترهای عملیاتی از قبیل مانند pH، زمان الکترولیز و چگالی جریان می توانند بر عملکرد الکتروکواگولاسیون، تاثیر بسزایی داشته باشند. از این رو در این پژوهش، این پارامترها بمنظور حذف فلزات مذکور با روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفته و بهینه سازی شده است. این طرح شامل ۱۷ مجموعه آزمایش با استفاده از سیستم الکتروکواگولاسیون می باشد. در این تحقیق، طرح آزمایش باکس – بنکن در روش سطح پاسخ با سه عامل عددی در سه سطح برای بررسی اثر تعاملی متغیرهای فرآیند مانند pH (X_1)، زمان الکترولیز (X_2)، چگالی جریان (X_3) و به منظور بررسی راندمان حذف آرسنیک (Y) از محلول لیچینگ تانک با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون، مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲).

جدول ۲ محدوده متغیرهای مستقل و سطوح آنها

Variable (unit)	Numerical variable		
	Level		
	-1	0	1
X_2, pH	5	7	9
X_1, Electrolysis time (min)	30	75	120
X_3, Current density (A/m^2)	10	40	70

تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه مرتبه دوم برای توضیح رفتار سیستم با استفاده از روش رگرسیون حداقل مربعات برای به دست آوردن تخمین پارامتری مدل ریاضی استفاده می شود [۵٤]. انتخاب متغیرهای مستقل که در آزمایش ها بیان می شو[illegible]

$$\mathbf{X_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x_i} \qquad i = 1, 2, \ldots, k} \qquad (۱٤)$$

که X_i به عنوان مقدار جزئی یک متغیر مستقل در نظر گرفته است؛ x_i مقدار واقعی یک متغیر مستقل است؛ x_0 مقدار واقعی در نقطه مرکزی یک متغیر مستقل است؛ و Δx_i تفاوت متغیر i از مقادیر واقعی است. بر این اساس، داده های حاصل از معادله بالا برای دستیابی به پیش بینی یک مدل مورد بهره برداری قرار می گیرد. مدل معادلات خطی و درجه دوم برای پیش بینی شرایط بهینه می تواند با توجه به ترتیب در معادلات ۵ و ٦ بیان شود.

$$\mathbf{Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_i x_i} \qquad (۱۵)$$

$$\mathbf{Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} {x_j}^2 + \sum \ \sum_{i<j=2}^{k} \beta_{ij} x_i x_j \ + e} \qquad (۱٦)$$

که در آن ها Y به عنوان پاسخ، X_i و X_j متغیرها (i و j از ۱ تا k متغیر هستند)، β_0 عبارت ثابت، β_j ضریب خطی، β_{ij} عامل تعامل، β_{jj} فاکتور درجه دوم و k تعداد پارامترهای مستقل (در این مطالعه k=٤)، می باشند.

نتایج و بحث

ارزیابی نتایج آزمایش های حذف آرسنیک

با توجه به طرح آزمایش ایجاد شده، تعداد ۱۷ آزمایش انجام شد که جزئیات شرایط آزمایش ها در جدول ۳ ارائه شده است.

معادله رگر سیونی تو سط Design Expert (۱۰) تعیین شده و به صورت زیر ارائه شد:

As Removal, Y (%)= 86.33+6.38 * A+3.55 * B+2.11* C-1.34 * AB-0.19 * AC +0.12 * BC-2.00 * A^2+0.68* B^2-1.07 * C^2

(۱۷)

داده های به دست آمده از طرح باکس – بنکن به وسیله دو معیار مختلف از قبیل مجموعۀ مربعات مدل(Sum of squares) و خلاصه آماری مدل (Model summary statistics) به منظور دستیابی به مدل های رگرسیون معتبر از بین مدل های مختلف، مثل مدل های خطی، متقابل، درجه دوم و مکعبی، مورد ارزیابی قرار گرفت.

با توجه به نتایج، اینگونه استنباط می شود که مدل خطی (Linear) در مقایسه با سایر مدل ها(درجه دوم و متقابل)، R^2 تنظیم شده ، R^2 پیش بینی شده، F-value بالاتر و P-

value کمتری را نشان می دهد. مدل مکعبی به عنوان یک مدل الیاسد معرفی شده است و نمی توان برای مدلسازی بعدی از داده های آزمایش برای آن، استفاده کرد.

مدل الیاسد می تواند به معنی این باشد که آزمایش های برای ارزیابی مستقل کافی نمی باشند. هرچند، نقاط مستقل کمی در طرح وجود دارد تا بتوان اصلاحاتی در مدل انجام داد و بنابراین بعضی پارامترها نمی توانند به صورت مستقل محاسبه شوند. زمانی یک مدل الیاسد می شود بدین معنی است که مدل برای مطالعه بیشتر مناسب نیست.

از این رو، مدل خطی برای نشان دادن تأثیر متغیرهای فرآیند بر روند فرآیند الکتروکواگولاسیون در حذف آرسنیک، انتخاب شده است. در همین حال، خلاصه آماری مدل نشان داد که پس از نادیده گرفتن مدل مکعبی که الیاسد بود، مدل خطی برای حداکثر "R^2 تنظیم شده" و مقادیر پیش بینی شده R^2 به کار گرفته شد.

جدول ۳ ماتریس طراحی تجربی و پاسخ بر اساس آزمایش های انجام شده بر روی درصد حذف آرسنیک با طرح آزمایش BBD.

Run no.	X_1: pH	X_2: Time (min)	X_3: Current density (A/m^2)	As Removal (%)
1	7	75	40	90.47
2	9	30	40	77.26
3	9	75	10	76.42
4	7	30	70	85.48
5	9	75	70	83.55
6	7	120	70	94.41
7	7	75	40	89.02
8	5	120	40	89.01
9	7	75	40	90.96
10	5	75	10	81.34
11	5	30	40	84.94
12	7	30	10	82.03
13	7	75	40	89.55
14	7	120	10	84.17
15	5	75	70	89.31
16	7	75	40	90.68
17	9	120	40	85.78

آنالیز واریانس (ANOVA)

صحت و اعتبار مدل توسط آنالیز واریانس مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (٤) مشاهده می شود. به منظور ارائه یک مدل رگرسیونی قابل اطمینان ANOVA اختلاف مقادیر داده های آزمایش های را با پراکندگی آنها (F-test) (Fisher dissemination)، مقایسه گردید. مقادیر F-value ۱۸/۷۵(جدول۳) برای راندمان حذف آرسنیک به دست آمده است که تغییر قابل قبولی در مورد مقادیر میانگین آن ها حاصل شده است. بدیهی است که پیش بینی مدل رگرسیون در فاصله اطمینان ۹۵٪ به دست آمده است.آزمون T(T-test) برای مطالعه اهمیت هر ضریب مدل رگرسیون ایجاد شده (در معادله ۷) و مقادیر ثبت شده در جدول(٤)، مورد استفاده قرار گرفت. مقدار p-valu (Probability of error value) برای تشخیص اینکه آیا وابستگی بین پاسخ و هر متغیرها در مدل از لحاظ آماری قابل توجه است، مورد استفاده قرار می گیرد.

جدول ٤ آنالیز ANOVA برای مدل خطی راندمان حذف آرسنیک در فرآیند الکتروکواگولاسیون.

Source	Sum of Squares	df[1]	Mean Square	F Value	p-Value Prob > F	
Model	493.81	9	54.87	30.20	< 0.0001	significant
A-pH	325.76	1	325.76	179.33	< 0.0001	
B-Time	100.96	1	100.96	55.58	0.0001	
C-Current Density	35.66	1	35.66	19.63	0.0030	
AB	7.26	1	7.26	4.00	0.0857	
AC	0.14	1	0.14	0.079	0.7861	
BC	0.060	1	0.060	0.033	0.8609	
A^2	16.98	1	16.98	9.35	0.0184	
B^2	1.97	1	1.97	1.09	0.3320	
C^2	4.85	1	4.85	2.67	0.1464	
Residual	12.72	7	1.82			
Cor Total	506.53	16.00				
Std. Dev.	1.35					
Mean	85.21		R^2	0.9749		
C.V%	1.58		Adj. R^2	0.9426		
PRESS[2]	134.10		Adeq. precision	19.220		

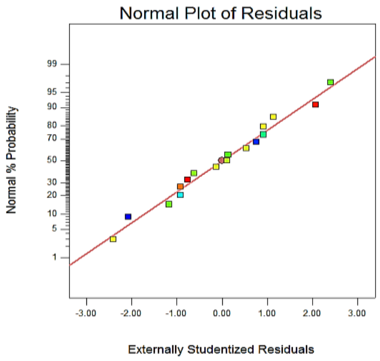
p-value به عنوان کوچکترین سطح معنی داری که منجر به رد مقادیر بی ارزش می شود و اثرات متقابل، زمانی معنی دار است که$p<$ ۰/۰۵ باشد[55].

با این شرایط، می توان پارامترهای دارای p-values>0.05 را با استفاده از روش حذف گام به گام، حذف کرد. مقدار پایین ۱/۵۸ در ضریب تغییرات (C.V.) (Coefficient of variation)، درجه بالایی از دقت و همچنین اعتبار آزمایش ها را تایید می کند.

در جدول (٤) آنالیز واریانس(ANOVA) رگرسیون پارامترهای وابسته، با توجه به پیش بینی سطح پاسخ، مدل خطی براندمان حذف آرسنیک را نشان داده است. اینگونه استنباط می شود که F-test همراه با p-value کم (p-value <0.0001 =) نشان دهنده معنی دار بودن مدل های رگرسیون می باشد. واضح است که طرح مدل ها زمانی معنی دار است که مقادیر prob>F کمتر از ۰,۰۵ باشد[56]. از این رو، مشاهده می شود که در این مطالعه، p-value کمتر از ۰/۰۵ می باشد که نشان می دهد نسبت کل واریانس متغیرهای وابسته با استفاده از الگوی رگرسیون مشخص شده است. و همچنین R^2 بالا ثابت می کند که مدل خطی، مجموع تغییرات متغیرهای وابسته را بیان می سازد. در این پژوهش، ضرایب اسمی (R^2) مدل ها نشان می دهد که مجموعه تغییرات کلی ۹۷/٤۹٪ را می توان با استفاده از مدل های ذکر شده، برای راندمان حذف آرسنیک به دست آورد. همچنین مقادیر ضریب اسمی معادل (adjusted R^2 =۰/۹٤۲٦) نشان دهنده اهمیت پاسخ درصد حذف آرسنیک می باشد.

بررسی توزیع نرمال داده ها

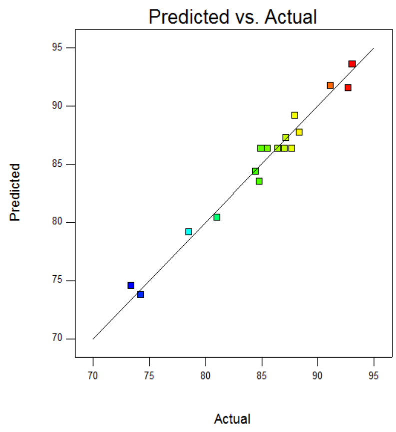
در بررسی توزیع نرمال داده ها، مقادیر باقی مانده مشخص کردند که چگونه مدل، فرضیه های ANOVA را تایید می کند، این در حالی است که باقیمانده های استاندارد(studentized residuals) داخلی همراه با انحراف معیار به منظور جداسازی مقادیر واقعی و پیش بینی شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. داده ها نیز به منظور تعیین توزیع نرمالی مورد بررسی قرار گرفتندکه نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل (۲) درصد توزیع احتمال طبیعی نسبت به باقیمانده های استاندارد(Standard deviations) را برای درصد حذف آرسنیک به دست آمده از فرآیند الکتروکواگولاسیون را نشان می دهد. نمودار توزیع نرمال به این مساله می پردازد که آیا باقیمانده ها توزیع را در حالت طبیعی دنبال می کنند، که در این صورت نقاط خط مستقیمی را ایجاد می کنند. برخی از پراکندگی ها حتی به داده های نرمالیزه شده هم نزدیک می شوند. از این رو می توان از شکل(۲) استنباط کرد که داده ها به صورت نرمال توزیع می شوند.



شکل ۲ نمودار رابطه بین درصد احتمال طبیعی و باقی مانده استاندارد داخلی برای راندمان حذف آرسنیک.

مقایسه نتایج آزمایش ها و مقادیر پیش بینی شده

بررسی کیفیت مدل پیشنهادی، بخش قابل توجهی از فرآیند تحلیلی است. اعتبار مدل، نزدیک شدن به تقریب صحیحی را نشان می دهد که برای جلوگیری از ارائه تجزیه و تحلیل ضعیف یا نادرست ارائه می شوند. ارزیابی بین مقادیر تجربی به دست آمده و پیش بینی شده مدل در شکل ۳ ارائه شده است. اثبات شده است که پیش بینی های مدل با داده های تجربی و نقاط داده شده در مجاورت خط مورب همخوانی دارد. همچنین تجزیه و تحلیل ها نشان داد که کاربرد این معادلات چند جمله ای خطی می توانند برای درصد حذف آرسنیک به روش الکتروکواگولاسیون مطلوب باشند.



شکل ۳ نمودار مقایسه مقادیر واقعی و پیش بینی شده برای راندمان حذف آرسنیک.

بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند حذف آرسنیک

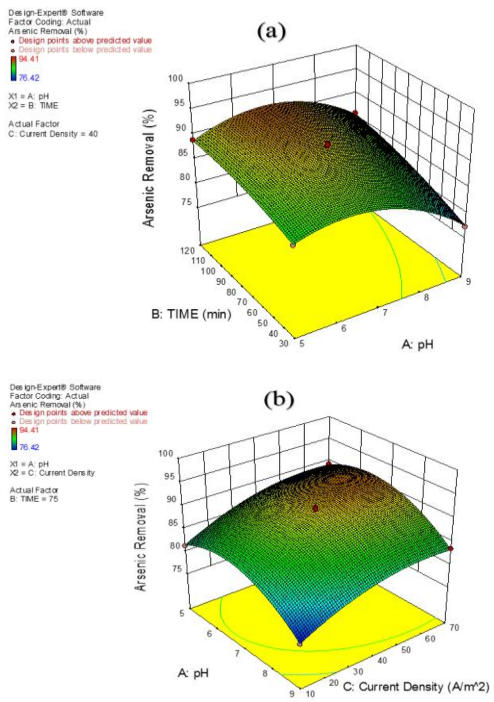
اکثر فرآیندهای الکتروشیمیایی، تحت تأثیر pH، زمان الکترولیز و چگالی جریان می باشند که مهمترین پارامترها برای تنظیم سرعت واکنش هستند[54]. بنابراین، تأثیر سه پارامتر اصلی بر راندمان حذف آرسنیک در فرآیند الکتروکواگولاسیون و با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. مزیت اصلی استفاده از سطح پاسخ که می تواند آن را از سایر طرح های مشابه برجسته تر کند تأثیرات واکنشی بین پارامترها است.

اثر pH

pH یک پارامتر قابل توجه برای بهینه سازی فرآیند الکترو کواگولاسیون است زیرا بر روی عواملی چون هدایت الکتریکی محلول، پتانسیل زتا (zeta potential) و انحلال الکترودها تأثیر می گذارد[24]. با این وجود، برای دریافت رابطه صحیح بین pH محلول و کارایی فرآیند الکتروکواگولاسیون، از آنجا که pH آب تصفیه شده در طول فرآیند الکتروکواگولاسیون متفاوت است، بنابراین معمولا pH اولیه محلول را به عنوان pH محلول قرار می دهند[57].

نتایج به دست آمده از اثرات pH بر درصد حذف آرسنیک توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون به صورت نمودار سه بعدی در شکل ٤ (a) و (b) نشان داده شده است. pH آزمایش ها در محدوده ۵ تا ۷ تغییر یافت. نتایج حاصل از شکل ٤ (a) نشان داد که راندمان حذف آرسنیک در pH: ۵-۹ با افزایش زمان الکترولیز، افزایش می یابد و کارایی بیشینه ۹۶/۸۸ ٪ در pH:۷ با چگالی جریان ٤۰ A/m^2 به دست آمد، و به همین صورت در شکل ٤ (b)، بیشترین راندمان حذف آرسنیک در pH:۷ و با افزایش چگالی جریان، بدست آمده است.

در این مطالعه، حداکثر حذف آرسنیک در محیط نسبتا خنثی به دست آمد. نتایج مشابهی در سایر تحقیقات انجام شده، در تأثیر pH بر حذف آلاینده ها از پساب های صنعتی به دست آمده است[58]. نتایج به دست آمده یک همخوانی رضایت بخشی با سایر تحقیقات در این زمینه داشت که در pH بسیار قلیایی، فرم نامناسب لخته ها با توجه به مواد انعقادی نامناسب موجب تخریب محصولات فرآیند الکتروکواگولاسیون می شود[۵۹].



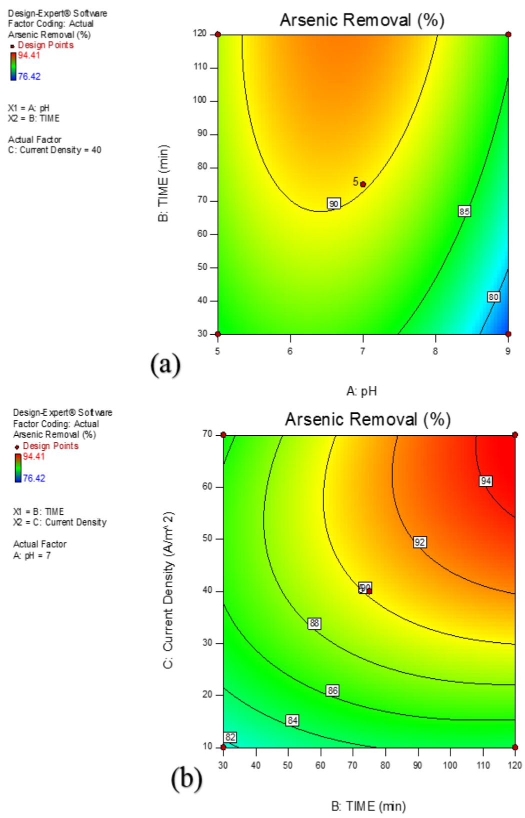
شکل ٤ نمودارهای سه بعدی اثر pH (a) و زمان الکترولیز (چگالی جریان: ٤۰A/m^2) و pH (b) و چگالی جریان (زمان الکترولیز: ۷۵ دقیقه) بر درصد حذف آرسنیک.

اینگونه برداشت می شود که محدوده pH برای عملکرد مطلوب الکتروکواگولاسیون (با استفاده از آند آهن) ۵-۷

می‌باشد و شرایط عملیاتی مناسب برای اکسیداسیون کامل در pH:۷ است که در آن این یون ها بسیار انحلال پذیر، ضعیف و با نسب جذب پایین، می باشند.

اثر زمان الکترولیز

زمان الکترولیز یک پارامتر مهم برای حذف آرسنیک و روند تولید لجن در فرآیند الکتروکواگولاسیون است[60]. آزمایش ها با زمان الکترولیز(X_1) متغیر از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه در شرایط pH:۷، چگالی جریان: ۴۰ A/m^2 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۵ (a و b) نشان می دهد که زمان بهینه برای حذف آرسنیک ۱۲۰ دقیقه است. همچنین نتایج نشان می دهد که درصد حذف آرسنیک با افزایش زمان الکترولیز افزایش می یابد، زیرا در کاتد ، یونهای OH^- که از الکترولیز آب تشکیل می شوند، می توانند با یون های فلزی واکنش دهند و در نتیجه لخته بیشتری تولید کنند و منجر به افزایش راندمان حذف آرسنیک در محلول PLS شوند[45].



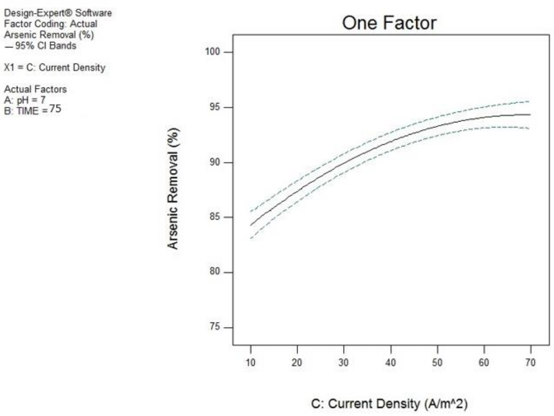
شکل ۵ نمودارهای کنتوری دو بعدی (a) اثر زمان و pH (چگالی جریان: ۴۰ A/m^2) و (b) اثر زمان و چگالی جریان (pH: ۷) بر

حذف آرسنیک(٪)

اثر چگالی جریان

یکی از پارامترهای مهم برای بهبود فرآیند الکتروکواگولاسیون، چگالی جریان است. چگالی جریان مقدار یون های فلزی را که از الکترودها آزاد می شود تعیین می کند و این یون ها یک مقدار مهم برای این موضوع هستند[13]. انتخاب یک مقدار بهینه برای چگالی جریان نیز تحت تأثیر پارامترهای دیگر مانند pH و زمان الکترولیز قرار دارد[61,62]. محققان مختلف تأثیر چگالی جریان بر عملکرد فرآیند الکتروکواگولاسیون را بررسی کردند[63].

شکل ٦ نمودارهای سه بعدی و نمودارهای کنتوری دو بعدی است که به بررسی تأثیر چگالی جریان و زمان الکترولیز در درصد حذف آرسنیک تولید شده می پردازند. نتایج نشان می دهد که با افزایش چگالی جریان، درصد حذف آرسنیک، افزایش می یابد. این موضوع به افزایش مقدار لخته ها توسط انحلال آند است که وابستگی زیادی به ماده آلاینده دارد و موقعیت های مطلوب برای جذب آرسنیک را فراهم می کند. علاوه بر این، تولید گاز هیدروژن بیشتر توسط جریان بالا کمک می کند تا شناورسازی مواد منعقد شده، بیشتر شود[55].



شکل ٦ اثر یک فاکتور(One factor plot) چگالی جریان بر حذف آرسنیک

بهینه سازی و اعتبار سنجی فرآیند حذف آرسنیک

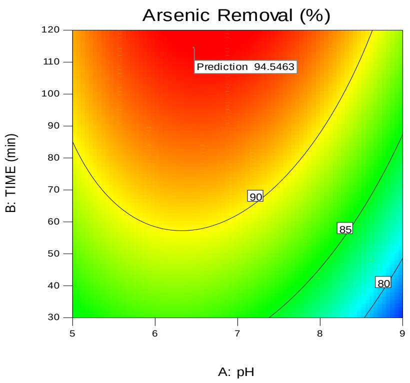
یکی از اهداف اصلی این مطالعه، به دست آوردن شرایط مطلوب برای حداکثر حذف آرسنیک از محلول PLS کارخانه فرآوری مس با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون است. برای بهینه سازی فرآیند، مقادیر به دست آمده از معادله های رگرسیونی روش سطح پاسخ بر اساس طرح باکس – بنکن استفاده شد. در فرآیند بهینه سازی متغیرهای فرآیند مانند pH (X_1)، زمان الکترولیز(X_2) و چگالی جریان(X_3) در محدوده های تعیین شده استفاده شدند و پاسخ راندمان حذف آرسنیک (Y) به حداکثر مقدار خود، رسیدند. براساس جدول ۵، به منظور بهینه سازی شرایط آزمایش میزان راندمان حذف آرسنیک ۹۷/۱٦ ٪ به دست آمد و با ایجاد شرایط مطلوب با انجام آزمایش های اضافی، این مقادیر تأیید شدند. مقادیر متوسط ۹٦/۸۸ ٪ از آزمایش ها به دست آمد که در سازگاری نزدیک با مقادیر پیش بینی شده، بود.

ارتباط مناسب بین نتایج واقعی و پیش بینی شده نشان می دهد که قابلیت اطمینان طرح آزمایش باکس – بنکن دارای عملکرد مطلوبی می باشد و می تواند به طور مؤثر در بهینه سازی پارامترهای فرآیند الکتروکواگولاسیون، برای حذف این یون از محلول PLS در کارخانه فرآوری مواد معدنی به کار گرفته شود. شکل ۷ نمودار کنتوری دو بعدی به منظور پیش بینی شرایط مطلوب به حداکثر راندمان حذف آرسنیک را نشان می دهد.

جدول (۵) مقایسه مقادیر تأیید و پیش بینی شده راندمان حذف آرسنیک توسط فرآیند الکتروکواگولاسیون در حداکثر شرایط مطلوب.

Response	optimum condition			Experimental	Predicted
	X_1	X_2	X_3		
% As removal	6.50	114	65.3	96.88	97.16

Notes: Where X_1 = pH, X_2 = electrolysis time (min), X_3 = current density (A/m^2)



شکل ۷ نمودار دو بعدی شرایط مطلوب برای به دست آوردن حداکثر حذف آرسنیک (چگالی جریان: ٤٧/٨٦ A/m^2).

از طرفی شهنازی و همکاران [64] نیز در مطالعه ای تحت عنوان "حذف آرسنیک از محلول شبیه سازی شده ی حاصل از لیچینگ اسیدی غبارهای خروجی کنورتور مس به روش رسوبگیری شیمیایی" پرداختند که نتایج مشابهی بدست آمد. در مطالعه آنها غلظت اولیه آرسنیک ppm ٤۱۰۰بوده که پس از انجام رسوب گذاری شیمیایی مقدار آن کمتر از ppm ۰٫۰۱ رسید. با توجه به نتایج مثبت اعتبارسنجی و بهینه سازی راندمان حذف آرسنیک در مطالعه حاضر و همچنین مقایسه نتایج مطالعات مشابه اینگونه استنباط می شود که علاوه بر ترسیب شیمیایی، روش انعقاد الکتروشیمایی بعنوان یک شیوه مناسب بمنظور حذف آلاینده ها بخصوص فلزآرسنیک از محلول PLS کارخانه تغلیظ مس، می باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، طرح آزمایش باکس–بنکن به منظور بررسی و بهینه سازی متغیرهای فرآیند مانند pH اولیه، چگالی جریان، زمان الکترولیز و نوع الکترود در حذف یون آرسنیک از محلول PLS با استفاده از روش الکتروکواگولاسیون در کارخانه فرآوری مواد معدنی، به کار برده شد.

R^2 = ۹۸/۹۹ برای حذف آرسنیک نشان داد که تمام مقادیر در سطح رضایت بخش هستند که کافی بودن مدل را نشان می دهد. در مطالعه حاضر تمامی مقادیر R^2 تنظیم شده و R^2 پیش بینی شده در محدوده رضایت بخش بودند. از طرفی دیگر، تمام مقادیر P-value پاسخ ها کمتر از ۰/۰۵ بود

که اهمیت بالایی از شرایط مدل را نشان می دهد. مقادیر P-value خیلی کمتر از ۰/۰۵ بود.

نتایج نشان داد که بهترین pH برای راندمان حذف آرسنیک از ٤ تا ٦ است. افزایش راندمان جداسازی و حذف آرسنیک به افزایش مقدار pH لحظه ای در فرآیند الکتروکواگولاسیون ، منجر شد که هنگامی که PH اولیه از مقدار ٦ فراتر می رود میزان تولید هیدروکسید های فلزی را افزایش داد. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH اولیه (به خصوص در محدوده pH اولیه ٤ – ٦) و زمان الکترولیز، راندمان حذف آرسنیک نیز افزایش می یابد. از طرفی دیگر، راندمان حذف آرسنیک به طور مداوم با افزایش مقدار pH کاهش یافت.

بر اساس نتایج بدست آمده، همانطور که مدت زمان الکترولیز افزایش یابد، افزایش در عملکرد حذف آرسنیک، مشاهده شد. تأثیر زمان فرآیند الکتروکواگولاسیون بر راندمان حذف آرسنیک در هنگام تغییر از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه را نشان می دهد، همچنین نشان می دهد که حداکثر راندمان جداسازی ٪۹٤/٤۱ در ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد. راندمان حذف با افزایش زمان الکترولیز، افزایش می یابد.

نتایج این گونه نشان داد که مقدار یون های فلزی در محلول با افزایش مقدار چگالی جریان افزایش می یابد. همانطور که مشاهده شد، چگالی جریان بالاتر باعث افزایش قابل ملاحظه راندمان حذف آرسنیک می شود. اثر چگالی جریان بر راندمان حذف آرسنیک نشان می دهد که هنگامی که چگالی جریان از ۱۰ تا ۷۰A/m^2 افزایش می یابد، درصد راندمان حذف آرسنیک، افزایش می یابد.

براساس نتایج، به منظور بهینه سازی شرایط آزمایش مقدار حذف آرسنیک ٪۹٦/۸۸ به دست آمد و به منظور بررسی شرایط بهینه، آزمایش های سه گانه تحت شرایط بهینه انجام شد و میانگین مقادیر حاصل از آزمایش های واقعی، اعتبار شرایط بهینه را نشان داد.

تقدیر و تشکر

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۹۷/۱۷۰۳/ص/۷ با استفاده از اعتبارات پژوهشی- پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

مراجع

1. Smedley, P. L. and Kinniburgh, D.G.A., "Review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, Vol. 17, NO. 3, pp. 517-568, (2002).
2. Singh, N., Kumar, D. and Sahu, A., "Arsenic in the environment: Effects on human health and possible prevention", *Journal of Environmental Biology*, Vol. 28, pp. 359-365, (2007).
3. Karim, M. M., "Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh", *Water Research*, Vol. 34, pp. 304-310, (2000).
4. Ravenscroft P., Brammer H. and Richards K., "Arsenic Pollution: A Global Synthesis, RGS-IBG Book Series", A John Wiley and Sons Ltd, Publication, London, (2009).
5. WHO (The World Health Organization), "Arsenic in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO guidelines for Drinking Water Quality", Geneva, (2003).
6. US-EPA (United States-Environmental Protection Agency), "EPA to Implement 10 ppb Standard for Arsenic in Drinking Water", Office of Water. Fact Sheet. EPA 815-F-01-010, (2001).

7. El-Samrani, A.G., Lartiges, B.S. and Villieras, F., "Chemical coagulation of combined. sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization", *Water Research*, Vol. 42, pp. 951-960, (2008).
8. da-Silva, L. F., Barbosa, A. D., de Paula, H. M., Romualdo, L. L. and Andrade, L. S., "Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: proposals for disposal and/or reuse of treated water", *Water Research*, Vol. 101, pp. 467-475, (2016).
9. Zhu, Q. and Li, Z., "Hydrogel-supported nanosized hydrous manganese dioxide: synthesis, characterization, and adsorption behavior study for Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} and Ni^{2+} removal from water", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 281, pp. 69–80, (2015).
10. Víctor-Ortega, M. D., Ochando-Pulido, J. M. and Martínez-Ferez, A., "Thermodynamic and kinetic studies on iron removal by means of a novel strong-acid cation exchange resin for olive mill effluent reclamation", *Ecological Engineering*, Vol. 86, pp. 53–59, (2016).
11. Mosikatsia, B. E., Mabubaa, N. and Malingaa, S. P., "Thin film composite membranes consisting of hyperbranched polyethylenimine (HPEI) cysteamine layer for cadmium removal in water", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 30, pp. 100686, (2019).
12. Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W., "Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters", *Desalination*, Vol. 144, pp. 287–294, (2002).
13. Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.H. and Babel, S., "Physicoechemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 118, pp. 83-98, (2006).
14. Kobya, M., Sık, E., Oncel, M., S. Demirbas, E., Goren, A., Y. Akyol A. and Yildirim, Y., "Removal of low concentration of As(V) from groundwater using an air injected electrocoagulation reactor with iron ball anodes: RSM modeling and optimization", *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, Special issue, Vol. 1, pp. 2147-3781, (2014).
15. Sık, E., Kobya, M., Demirbas, E., Oncel, M. S. and Goren, A. Y., "Removal of As(V) from groundwater by a new electrocoagulation reactor using Fe ball anodes: optimization of operating parameters", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 56, pp. 1177-1190, (2015).
16. Holt, P., Barton, G. and Mitchell, C., "The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology", *Chemosphere*, Vol. 59, pp. 355-367, (2005).
17. Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B. and Ureña-Núñez, F., "Influence of the anodic material on electrocoagulation performance", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148, pp. 97-105, (2009).
18. Gomes, J. A., Rahman, M. S., Das, K., Varma, S. and Cocke, D. A., "Comparative electrochemical study on arsenic removal using iron, aluminum, and copper electrodes", *ECS Transactions*, Vol. 25, pp. 59-68, (2010).
19. Wan, W., Pepping, T. J., Banerji, T., Chaudhari, S. and Giammar, D. E., "Effects of water chemistry on

arsenic removal from drinking water by electrocoagulation", *Water Research*, Vol. 45, pp. 384-392, (2011).

20. Emamjomeh, M. M. and Sivakumar, M., "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes", *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, pp. 1663-1679, (2009).
21. Song, P., Yang, Z., Xu, H., Huang, J., Yang, X. and Wang, L., "Investigation of influencing factors and mechanism of antimony and arsenic removal by electrocoagulation using Fe-Al electrodes", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 53, pp. 12911-12919, (2014).
22. Li, L., van Genuchten, C. M., Addy, S. E., Yao, J., Gao, N. and Gadgil, A. J., "Modeling As(III) oxidation and removal with iron electrocoagulation in groundwater", *Environmental Science & Technology*, Vol. 46, pp. 12038-12045, (2012).
23. Lakshmanan, D., Clifford, D. A. and Samanta, G., "Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation", *Water Research*, Vol. 44, pp. 5641-5652, (2010).
24. Hasanzadeh_Sablouei, A. and Moosavirad, S. M., "A novel approach for recovery of copper from thickener overflow: optimization of response surface, modeling and sludge study", *Journal of Mining and Environment*, In Press, (2019).
25. Umran, T. U. and Sadettin, E. O., "Removal of heavy metals (Cd, Cu, Ni) by Electrocoagulation", *International Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 6, (2015).
26. Ilhan, F., Apaydin, O., Kurt, U., Arslankaya, E. and Gonullu, M. T., "Treatment of leachate by electrocoagulation and electrooxidation processes", In: Third International Conference on Environmental Science and Technology (ICEST), Hoston-Texas, USA, August, pp. 6–9, (2007).
27. Brahmi, K., Bouguerra, W., Hamrouni, B. C., Elaloui, E., Loungou, M. and Tlili, Z., "Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, In Press. (2015).
28. Yaghmaeian, K., Martinez, S. S., Hoseini M. and Amiri, H., "Optimization of As(III) removal in hard water by electrocoagulation using central composite design with response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 27827–27833, (2016).
29. Garg, K. K. and Prasad B., "Treatment of multicomponent aqueous solution of purified terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: Optimization of process and analysis of sludge", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 60, pp. 383–393, (2015).
30. Sudamalla, P., Saravanan, P. and Matheswaran, M., "Optimization of operating parameters using response surface methodology for adsorption of crystal violet by activated carbon prepared from mango kernel", *Sustainable Environment Research*, Vol. 22, pp. 1–7, (2012).
31. Güçlüa, D., "Optimization of electrocoagulation of pistachio processing wastewaters using the response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, pp. 3338–3347, (2015).

32. Chen, G. H., “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 38, pp. 11-41, (2004).
33. Gomes, J. A., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E. and Cocke, D. L., “Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 139, pp. 220–231, (2007).
34. Vasudevan, S. and Oturan, M., “Electrochemistry: As cause and cure in water pollution—An overview”, *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 12, pp. 97–108, (2014).
35. Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E. and Oncel, M. S., “Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 77, pp. 283–293, (2011).
36. Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D. L., “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 114, pp. 199–210, (2004).
37. Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J.L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H. and Weir, M., “Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Me´xico”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 124, pp. 247–254, (2005).
38. Yıldız, Y., Koparal, A. and Keskinler, B., “Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 138, pp. 63–72, (2008).
39. Ghernaout, D., Ghernaout, B., Saiba, A., Boucherit, A. and Kellil, A., “Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes”, *Desalination*, Vol. 239, pp. 295–308, (2009).
40. Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., “Optimization of electrocoagulation process for the simultaneous removal of mercury, lead, and nickel from contaminated water”, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 19, pp. 2734–2744, (2012).
41. Smedley, P. and Kinniburgh, D. G., “Arsenic in groundwater and the environmentt”. In: Selinus O, editor. Essentials of medical geology, Netherlands: Springer, (2013).
42. Ghosh, D., Medhi, C. R. and Purkait, M. K., “Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections”. *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1393-1400, (2008).
43. Rincon, G. J. and La Motta, E. J., “Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation”, *Journal of Environmental Management*, Vol. 144, pp. 42-50, (2014).
44. Behbahani, M., Moghaddam, M. R. A. and Arami, M., “Techno-economical evaluation of fluoride removal

by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology", *Desalination*, Vol. 271, pp. 209-218, (2011).

45. Flores, O. J., Nava, J. L., Carre~no, G., Elorza, E. and Martínez, F., "Arsenic removal from groundwater by electrocoagulation in a pre-pilot-scale continuous filter press reactor", *Chemical Engineering Science*, Vol. 97, pp. 1-6, (2013).
46. Zhao, S. H., Huang, G., Cheng, G., Wang, Y. and Fua, H., "Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes", *Desalination*, Vol. 344, pp. 454–462, (2014).
47. Kamaraj, R., Ganesan, P., Lakshmi, J. and Vasudevan, S., "Removal of copper from water by electrocoagulation process—effect of alternating current (AC) and direct current (DC)", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 20, 399–412, (2012).
48. Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G., "Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192, 26-34, (2012).
49. Asaithambi, P., Abdul-Aziz, A. and Wan Daud, W. M. A. B., "Integrated ozone—electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology", *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 105, pp. 92–102, (2016).
50. Huda, N., Raman, A. A. A., Bello, M. M. and Ramesh, S., "Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: Effects of process parameters and optimization", *Journal of Environmental Management*, Vol. 204, pp. 75–81, (2017).
51. Olmez, T., "The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 16, pp. 1371–1378, (2008).
52. Xiarchos, I., Jaworska, A. and Zakrzewska-Trznadel, G., "Response surface methodology for the modelling of copper removal from aqueous solutions using micellar-enhanced ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, Vol. 321, pp. 222–231, (2008).
53. Mu, Y., Zheng, X. J. and Yu, H. Q., "Determining optimum conditions for hydrogen production from glucose by an anaerobic culture using response surface methodology (RSM) ", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 7959–7963, (2009).
54. Acharya, S., Sharma, S. K., Chauhan, G. and Shree, D., "Statistical Optimization of Electrocoagulation Process for Removal of Nitrates Using Response Surface Methodology", *Indian Chemical Engineer*, Vol. 60(3), pp. 1–16, (2017).
55. Chou, W. L., Wang, C. T. and Huang, K. Y., 2009, "Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption", *Journal of Hazardous Materials*, Vol.167, pp. 467–474,
56. Demim, S., Drouiche, N., Aouabed, A., Benayad, T., Couderchet, M. and Semsari, S., "Study of Heavy Metal

Removal from Heavy Metal Mixture Using the CCD Method", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 512–520, (2014).

57. Ghanim, A. N., "Application of Response Surface Methodology to Optimize Nitrate Removal from Wastewater by Electrocoagulation", *International Journal of Scientific and Engineering Research*, Vol. 4, pp. 1410–1416, (2013).
58. Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M. and Al-Marri, M. J., "A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges", *Journal of Environmental Management*, Vol. 186, pp. 24–41, (2017).
59. Vepsalainen, M., 2012, "Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters. Doctor of Science (Technology)", Lappeenranta University of Technology, Mikkeli, Finland, (2012).
60. Moosavirad, S. M., "Increasing efficiency of thickener operation in concentrate plant of iron ore mine using coagulation-flocculation", *Journal of Advances in Environmental Health Research*, Vol. 4, pp. 146–154, (2017).
61. Assadi, A., Mohammadian Fazli, M., Emamjomeh M. M. and Ghasemia, M., "Optimization of lead removal by electrocoagulation from aqueous solution using response surface methodology", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 9375–9382, (2015).
62. Gatsios, E., Hahladakis, J. N., and Gidarakos, E., "Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals", *Journal of Environmental Management*, Vol. 154, pp. 117–127, (2015).
63. Moosavirad, S. M., "Increasing efficiency of thickener operation in concentrate plant of iron ore mine using coagulation-flocculation", *Journal of Advances in Environmental Health Research*, Vol. 4, pp. 146–154, (2017).
64. Shahnazi, A. H., Firoozi, S. and Haghshenas-Fatmehsari, D., "Arsenic removal from simulated pregnant acidic leach solution of copper converter flue dust by chemical precipitation", The 13th Scientific Student Conference On Metallurgical and Materials Engineering, AmirKabir University of Technology, Tehran, Iran, (2016).